

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 C08L 51/08, C08F 283/12, C08L 101/00	A1	(11) 国際公開番号 WO00/46293 (43) 国際公開日 2000年8月10日(10.08.00)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00630</p> <p>(22) 国際出願日 2000年2月4日(04.02.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/27177 1999年2月4日(04.02.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)[JP/JP] 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番41号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 藤井秀幸(FUJII, Hideyuki)[JP/JP] 〒739-0693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社 大竹事業所内 Hiroshima, (JP)</p> <p>(74) 代理人 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: FLAME RETARDANT, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 難燃剤、その製法およびこれを含む難燃性樹脂組成物</p> <p>(57) Abstract A flame retardant which comprises a graft copolymer (A) obtained by graft-polymerizing one or more vinyl monomers with a composite polymer comprising a polyorganosiloxane containing aromatic groups and a vinyl polymer. The flame retardant is obtained by radical-polymerizing a vinyl monomer in the presence of a latex of a polyorganosiloxane containing aromatic groups to form a composite polymer, graft-polymerizing one or more vinyl monomers with the composite polymer to give a graft polymer latex, and recovering the graft polymer as a powder from the latex. The flame retardant is compounded with a thermoplastic resin to impart flame retardancy to the resin.</p>		

(57)要約

芳香族基を含有するポリオルガノシロキサンとビニル重合体とからなる複合重合体に、1種以上のビニル系単量体をグラフト重合してなるグラフト共重合体（A）からなる難燃剤。芳香族基を含有するポリオルガノシロキサンのラテックスの存在下に、ビニル単量体をラジカル重合して複合重合体を形成した後、1種以上のビニル系単量体をグラフト重合して得られたグラフト重合体ラテックスより、重合体を粉体状で回収することにより得られ、熱可塑性樹脂に配合されて樹脂を難燃化する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BH ブルハーン	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	CW ギニア・ビサウ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ヴェトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーゴスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

難燃剤、その製法およびこれを含む難燃性樹脂組成物

技術分野

本発明は、難燃剤とその製法およびこれを含む難燃性樹脂組成物に関する。特に、本発明は、熱可塑性樹脂に優れた難燃性を付与することのできるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる難燃剤に関する。

背景技術

家電製品、OA機器、建材部品および車両部品等を使用される熱可塑性樹脂には、火災時の延焼による火災拡大を防止するために年々より高いレベルの難燃性が要求されるようになってきている。

従来、これらの熱可塑性樹脂に難燃性を付与する方法としては、ポリ塩化ビニル等のハロゲン含有樹脂を使用しあるいは混合して使用する方法、多量のハロゲン含有化合物（ハロゲン系難燃剤）を添加する方法、リン含有化合物（リン系難燃剤）を添加する方法および金属水酸化物等を添加する方法が一般的であった。

しかしながら、ハロゲン含有樹脂あるいはハロゲン系難燃剤を含む難燃性熱可塑性樹脂組成物は、燃焼時や熱分解時に腐食性ガスおよび有毒性ガスを発生させたり、難燃助剤として使用されるアンチモン化合物が有毒性を有するなどの問題を有する。

また、リン系難燃剤および金属水酸化物は、比較的難燃性付与効果が低く、熱可塑性樹脂を難燃化させるには多量に添加する必要があり、熱可塑性樹脂が本来有している物性を低下させたり、成形品の表面外観を損なわせる等の欠点を有する。

これらの従来型難燃剤が有する問題点を解消するために、種々の新規な難燃剤について検討がなされている。なかでも、ポリオルガノシロキサン等のケイ素化合物は、有毒ガス等の発生の少ない環境調和型難燃剤として種々の研究者により検討がなされている。

例えば、特公平3-48947号公報には、 $R_3SiO_{0.5}$ 単位(M単位)と SiO_2 単位(Q単位)からなるシリコン樹脂、シリコンおよび第IIA族金属塩がプラスチックの難燃化に有効であるということが記載されている。また、特公昭62-60421号公報には、 $RSiO_{1.5}$ 単位(T単位)を80重量%以上含むポリシロキサン樹脂が熱可塑性非シリコンポリマーの難燃化に有効であるということが記載されている。しかしながら、特公平3-48947号公報および特公昭62-60421号公報に記載されている、シリコン樹脂あるいはポリシロキサン樹脂を熱可塑性樹脂に添加して難燃化させる方法では、添加するシリコン樹脂あるいはポリシロキサン樹脂の熱可塑性樹脂中での分散性が不十分であり、特に特公平3-48947号公報の実施例にはシリコン樹脂を添加して難燃化させた樹脂成形品に層状剥離が認められたということが記載されている。

また、特開平10-139964号公報には、 $R_2SiO_{1.0}$ と $RSiO_{1.5}$ で示される単位を有する、重量平均分子量が10000以上270000以下であるシリコン樹脂が芳香環を含有する非シリコン樹脂を効率的に難燃化できるということが記載されている。しかしながら、特開平10-139964号公報記載のシリコン樹脂は、非シリコン樹脂との混練時に混練機からの樹脂の吐出の乱れが生じるなどのために混練性に劣り、これを向上させるためには実施例に示されているようにシリカ粉等の無機充填剤を組み合わせる必要があり、これによって得られる難燃性樹脂組成物の

物性や成形性が損なわれるといった欠点を有する。

また、特開平 5 - 2 0 2 2 8 0 号公報にはポリオルガノシロキサン流体 - 充填材ブレンドを含む難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が提案され、特開平 8 - 1 1 3 7 1 2 号公報にはポリオルガノシロキサン重合体とシリカ充填材とからなるシリコーン樹脂重合体粉末を有機樹脂に分散させて難燃化させる方法が提案されている。これらの方法では、ポリオルガノシロキサンと充填材とを組み合わせることによって、有機樹脂との混練性（特に混練時の取り扱い性）および難燃性は向上するものの、充填材の使用に由来する樹脂成形品の表面外観（特に表面平滑性）の低下や耐衝撃性等の機械特性の低下といった問題がある。

また、特開昭 6 3 - 1 3 7 9 6 4 号公報および特開平 1 - 3 1 8 0 6 9 号公報には、シリコーンを耐炎性添加剤として使用方法として、シリコーン乳化物と有機熱可塑性重合体分散物とを特定条件で混合した後、凝固回収したシリコーン含有粉末状重合体混合物を熱可塑性樹脂中に混入させることが提案されている。これらの方法では、難燃性樹脂調製時の混練性およびシリコーン含有重合体混合物の取り扱い性は優れるものの、シリコーン含有重合体混合物の耐炎性付与効果が十分ではなく、実施例に示されているように臭素含有化合物やリン含有化合物といった他の難燃剤を併用する必要がある。

一方、特開平 5 - 3 3 9 5 1 0 号公報および特開平 8 - 3 0 2 2 1 1 号公報には、それぞれ特定の構造のポリオルガノシロキサン樹脂を熱可塑性樹脂に添加することによって、難燃性を付与する方法が提案されている。しかしながら、これらの方法では、用いるポリオルガノシロキサン樹脂の難燃性付与性が十分ではなく、リン酸エステル等の他の難燃剤を併用する必要がある。

また、ポリオルガノシロキサンを熱可塑性樹脂に組み合わせる方法として、特許第2558126号公報にポリオルガノシロキサン成分とアルキル（メタ）アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った複合ゴムにビニル単量体をグラフト重合してなるグラフト共重合体をポリカーボネート樹脂に添加する方法が提案され、また特開平7-316409号公報にはこのグラフト共重合体がポリカーボネート樹脂組成物への難燃性付与に効果があることが記載されている。しかしながら、特開平7-316409号公報の方法では複合ゴム系グラフト共重合体の難燃性付与性が十分ではなく、リン酸エステル系化合物といった難燃剤を併用する必要があり、併用する難燃剤に起因する成形性の低下、物性の低下といった問題がある。

すなわち、従来においては、ポリオルガノシロキサンを用いた熱可塑性樹脂の難燃化の方法として、高い難燃性付与性と良好な混練時の取り扱い性と混練性を示し、かつ、添加による熱可塑性樹脂組成物の成形外観や物性の低下の少ないポリオルガノシロキサン系難燃剤は未だ見出されておらず、これらを満足する難燃剤の開発が強く望まれている。

発明の開示

本発明の目的は、高い難燃性付与性と良好な混練時の取り扱い性と混練性を示し、かつ、添加による熱可塑性樹脂組成物の成形外観および物性の低下の少ない難燃剤を提供することにある。

本発明者らは、ポリオルガノシロキサンを含有する重合体について、これを熱可塑性樹脂に添加した樹脂組成物の難燃性について鋭意検討した結果、驚くべきことに、特定の構成成分によって構成されるポリオルガノシロキサンとビニル重合体とからなる複合重合体

にビニル単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体が、難燃剤として、効率よく熱可塑性樹脂を難燃化できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、 $(a-1)$ 芳香族基を含有するポリオルガノシロキサンと $(a-2)$ ビニル重合体とからなる複合重合体 $((a-1) + (a-2))$ に、1種以上のビニル系単量体をグラフト重合してなるグラフト共重合体 (A) からなる難燃剤とその製法およびこれを含む難燃性樹脂組成物を提供する。

発明を実施するための最良の形態

本発明におけるグラフト共重合体 (A) を構成する芳香族基を含有するポリオルガノシロキサン $(a-1)$ としては、ポリシロキサン側鎖および／または末端に芳香族基を含有するポリオルガノシロキサンであり、芳香族基としてはフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基および4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-クロロフェニル基等の核置換フェニル基等が挙げられる。これらのうちでは、ポリオルガノシロキサン $(a-1)$ の製造のし易さを考慮すると、フェニル基が好ましい。

さらに、芳香族基を含有するポリオルガノシロキサン $(a-1)$ は、ポリシロキサン側鎖および／または末端に芳香族基以外の有機基を含有することができ、かかる有機基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、メルカプトプロピル基等のメルカプト置換アルキル基、アミノプロピル基等のアミノ置換アルキル基、γ-メタクリルオキシプロピル基等のメタクリル基含有置換基、ビニル基、シクロヘキシル基等の脂肪族環式基、フルオロアルキル基およびエポキシ基含有置換基等が挙げられる。

芳香族基を含有するポリオルガノシロキサン (a-1) の具体例としては、ジフェニルシロキサン単位とジメチルシロキサン単位を構成成分とするポリオルガノシロキサンおよびメチルフェニルシロキサンを構成成分とするポリオルガノシロキサン等がある。

本発明においては、ポリオルガノシロキサン (a-1) は、上記のごとき芳香族基を含有する必要がある。芳香族基を含有しないポリオルガノシロキサンを構成成分とした場合には、難燃剤としての性能すなわち熱可塑性樹脂への難燃性付与効果が劣る。

また、芳香族基を含有するポリオルガノシロキサン (a-1) には、シロキサン結合を介して架橋構造あるいは枝分かれ構造を形成させることができる。

芳香族基を含有するポリオルガノシロキサン (a-1) の最も好ましい形態は、メタクリロイルオキシ基、メルカプト基、ビニル基等のビニル重合性官能基を側鎖および／または末端に有するジフェニルポリシロキサン、メタクリロイルオキシ基、メルカプト基、ビニル基等のビニル重合性官能基を側鎖および／または末端に有するジフェニルシロキサーンジメチルシロキサン共重合体およびメタクリロイルオキシ基、メルカプト基、ビニル基等のビニル重合性官能基を側鎖および／または末端に有するフェニルメチルポリシロキサンである。

上記の好ましいポリオルガノシロキサン (a-1) に含有されるビニル重合性官能基は、グラフト共重合体 (A) の製造時に、芳香族基を含有するポリオルガノシロキサン (a-1) とビニル重合体 (a-2) とからなる複合重合体 ((a-1) + (a-2)) の製造を容易にさせる効果がある。

上記の芳香族基を含有するポリオルガノシロキサン (a-1) の製法としては、芳香族基を含有するシロキサンと必要に応じて芳香